Beiträge zur Kenntnis der Triarylmethyle.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der hohen philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Carl Bornhardt

aus London.

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstraße Nr. 1.

1913.

Beiträge zur Kenntnis der Triarylmethyle.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der hohen philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Carl Bornhardt

aus London.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstraße Nr. 1.

1913.

Meiner Schwester!

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern Herrn Professor Dr. Wilhelm Schlenk, auf dessen Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, sowie seiner Exzellenz Herrn Geheimrat Professor Dr. A. Ritter von Baeyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548303_0181

Inhalt.

Seite

I. Chemisches Verhalten des Triphenylmethyls
1. gegen Schwefel 12
2. gegen Kohlenoxyd 13
3. gegen Diazomethan, Diazoessigester 14
4. gegen Cyan 17
5. gegen Phenylhydrazin, Hydrazin, Ammoniak 17
6. gegen Oxydationsmittel 19
II. Versuche zur Darstellung eines Diarylmonoalkylmethyls 20
III. Über die vermeintliche Existenz eines isomeren Tribiphenylmethyls 23
IV. Anhang.
1. Eine neue Methode zur Darstellung des Tribiphenylcarbinols 29
2. Über α-Naphtyl-di-Biphenylmethyl 31

I.

Chemisches Verhalten des Triphenylmethyls.

Die Erkennung der Triarylmethyle als Verbindungen, die dreiwertigen Kohlenstoff enthalten, hat in erster Linie natürlich deshalb allgemeines Interesse erregt, weil unter der enormen Zahl der vorher bekannten Kohlenstoffverbindungen Repräsentanten dieser Oxydationsstufe des Elementes noch nie beobachtet worden waren. Sie bot aber auch weitergehendes Interesse insofern, als zu erwarten war, dafs die neue, ganz eigenartige Existenzform des Kohlenstoffs eine ungewöhnliche Reaktionsfähigkeit besitzen würde. So sind denn auch seit der Entdeckung des Triphenylmethyls durch Gomberg zahlreiche Untersuchungen über das chemische Verhalten des dreiwertigen Kohlenstoffs angestellt worden. Da die Ergebnisse derselben in der Literatur ziemlich zerstreut und zum Teil in Arbeiten niedergelegt sind, deren Hauptgegenstand Mitteilungen über dreiwertigen Kohlenstoff nicht erwarten lassen, so dürfte vielleicht eine kurze Zusammenstellung aller bisher veröffentlichten Resultate an dieser Stelle erwünscht sein. Meine eigenen Ergebnisse auf diesem Gebiete, die den ersten Teil der vorliegenden Arbeit bilden, nehme ich in diese schematische Übersicht gleich auf.

Reaktionen des dreiwertigen Kohlenstoffes.

Methyl	Reagierender Körper	Reaktions-Produkt	Literatur
Triphenyl-methyl	Licht (Benzol-Lösung)	Triphenylmethan, Triphenylmethan, Di-biphenylen-diphenyläthan	Gomberg, B. 37, 3545 (1904) Schmidlin, Garcia-Banus, B. 45, 1344 (1912)
	Sauerstoff	Peroxyd bei —63° in Chloroform: keine Reaktion	Gomberg, B. 33, 3154 (1900) — Am. Chem. J. 25, 329 (1901) B. 37, 3538 (1904) Schmidlin, B. 41, 2475 (1908)
	Jod	Triphenylmethyljodid bei 63° in Chloroform: keine Reaktion	Gomberg, B. 33, 3158 (1900) — B. 35, 1824 (1902) Schmidlin, B. 41, 2475 (1908)
	Wasserstoff, nasc.	Triphenylmethan	Gomberg, B. 36, 381 (1903) — Mair, Dissert. München 1911
	Schwefel	Polysulfide	diese Arbeit Seite 12
	Wasser	Keine Zersetzung	Mair, Dissert. München 1911
	Stickoxyd	Triphenylnitrosomethan	Schlenk, Mair, B. 44, 1169 (1911)
	Nitrosylchlorid	Triphenylnitrosomethan, Diphenylmonobiphenylchlormethan	
	Stickdioxyd	Triphenylnitromethan, Triphenylmethylnitrit	
	Salzsäure	Triphenylmethylchlorid; Benzhydroltetraphenylmethan: $(C_6H_5)_2-\overset{H}{\underset{}{C}}-C_6H_4-C\equiv(C_6H_5)_3$	Gomberg, B. 35, 3914 (1902) B. 36, 376 (1903)
Diphenyl-monobiphenyl-methyl	Salzsäure	Diphenylmonobiphenylmethan und -chlormethan	Schlenk, Weichel, Herzenstein, A. 372, 8 (1910)
Tribiphenylmethyl	Schweflige Säure	Fuchsinartig kristallisierendes Anlagerungsprodukt	

Triphenylmethyl	Schweflige Säure	intensiv-gelbe Lösung (Anlagerungsprodukt)	Walden, Z. phys.-chem. 43, 443
	Kohlenoxyd	Keine Reaktion	Gomberg, B. 33, 3154 (1900)
	Nickelcarbonyl	Keine Reaktion	diese Arbeit Seite 14
	Phenylhydrazin	Triphenylmethanhydrazobenzol	Schlenk, Bornhardt, B. 44, 1169 (1911)
	Hydrazin	Keine Einwirkung	
	Ammoniak	Keine Einwirkung	
	Cyan	Keine Reaktion	diese Arbeit Seite 17
	Chinon	Hydrochinon-bis-triphenylmethylester	Schmidlin, Wohl, Thommen, B. 43, 1298 (1910)
	Triphenylchlormethan, α-Naphtylbiphenylphenylchlormethan	Gleichgewicht zwischen den Chloriden und Methylen	Schlenk, A. 394, 199 (1912)
	Schwefelkohlenstoff, Chloroform	Anlagerungsprodukte	Gomberg, B. 38, 1333
	Ketone, Ester, Nitrile, Kohlenwasserstoffe	Anlagerungsprodukte	Gomberg, B. 38, 2447
	Diazomethan	Hexaphenylpropan	diese Arbeit Seite 14
	Diazoessigester	Keine Reaktion	diese Arbeit Seite 14
	Permanganat, Chromsäure	Triphenylcarbinol	diese Arbeit Seite 19
	Bleisuperoxyd	Keine Reaktion	diese Arbeit Seite 19

Im folgenden gebe ich die Resultate einiger von mir angestellter Versuche über das Verhalten der Triarylmethyle wieder.

1. Verhalten von Triphenylmethyl gegen Schwefel.

Die am meisten charakteristische Reaktion des Triphenylmethyls besteht in der glatten Addition von molekularem Sauerstoff unter Bildung des Triphenylmethyl-peroxyds. Als das dem Sauerstoff am nächsten verwandte Element ist der Schwefel anzusehen. Es lag deshalb der Gedanke nahe, zu prüfen, wie wohl dieses Element sich gegen das freie Radikal Triphenylmethyl verhalten würde. Meine Versuche ergaben zunächst, dafs in Bezug auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Schwefel bei der hier zu erwartenden Reaktion jedenfalls hinter dem Sauerstoff beträchtlich zurückstehen mufs, denn eine momentane Addition des Schwefels, wie sie beim Sauerstoff beobachtet wird, trat nicht ein. Eingehendere Versuche zeigten aber, dafs gleichwohl eine Parallele zwischen der Einwirkung des Schwefels und des Sauerstoffs auf das Triphenylmethyl besteht, indem auch der Schwefel vom Triphenyl-methyl, allerdings in sehr langsamer Reaktion, unter Aufhebung des ungesättigten Zustandes und Bildung von Produkten, welche dem Triphenylmethyl-peroxyd entsprechen, addiert wird.

Da einige Vorversuche ergaben, dafs Triphenylmethyl und Schwefel nur sehr langsam aufeinander einwirken, so stellte ich meine Versuche in der Weise an, dafs ich zu einer Lösung von Triphenylmethyl in reinem Schwefelkohlenstoff eine Lösung von Schwefel im gleichen Solvens (vier Atome Schwefel auf ein Molekül Triphenylmethyl) fügte, und die Flüssigkeit in einer Kohlensäureatmosphäre unter Ausschlufs von Luft in einem entsprechenden Glasgefäfs einschmolz. Wegen der Lichtempfindlichkeit des Triphenylmethyls wurde das Reaktionsgemisch im Dunkeln aufbewahrt. Erst nach vierzehn Tagen zeigte sich eine deutliche Schwächung der vom Triphenylmethyl herrührenden Gelbfärbung, die auf einen Rückgang der Konzentration letzterer Verbindung schliefsen liefs. Nach sechs bis acht Wochen enthielten die Lösungen, obwohl sie noch schwach gelbgefärbt waren, kein freies Methyl mehr, was spektroskopisch leicht festzustellen war. (Da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen schien, dafs die Veränderung des Triphenylmethyls schon eine einfache Wirkung des reinen Schwefelkohlenstoffs sein könnte, so machte ich auch einen

Parallelversuch, bei welchem ich dem Schwefelkohlenstoff keinen freien Schwefel zufügte. Die Lösung hielt sich unter diesen Umständen vollkommen unverändert.)

Nach Ablauf der angegebenen Zeit arbeitete ich den Inhalt der Röhre in der Weise auf, dafs ich zunächst zur Trockne eindampfte und den erhaltenen Rückstand durch Kristallisation in verschiedene Fraktionen teilte. Aus dem heifsen Amylalkohol schied sich bei langsamem Erkalten das Reaktionsprodukt zum Teil in feinen Nadeln (erste Kristallfraktion), zum Teil in durchsichtigen dünnen Blättern aus. Die Analysen dieser Fraktionen liefsen erkennen, dafs die Reaktionsprodukte zweifellos Polysulfide des Triphenylmethyls waren. Bestimmte, vollkommen reine chemische Individuen liefsen sich aber nicht isolieren, vielmehr schwankten die Analysenwerte stets in erheblichem Grade; so gaben meine Analysen unter anderen folgende Prozentgehalte an Schwefel; 13,25%; 18,56%; 27,26%. Für Triphenylmethyldisulfid, -tetrasulfid und -hexasulfid berechnen sich folgende Werte: 11,63%; 22,84%; 28,32%. Die Trennungsbedingungen für die einzelnen Polysulfide scheinen hier ebenso ungünstig zu liegen wie im allgemeinen auch bei den anorganischen Polysulfiden, bei denen eine Trennung der einzelnen Verbindungen aus Gemischen in fast allen Fällen unmöglich ist.

2. Verhalten von Triphenylmethyl gegen Kohlenoxyd.

Gomberg[1]) hat zwar schon vor längerer Zeit festgestellt, dafs Triphenylmethyl mit Kohlenoxyd nicht in Reaktion tritt. Die Ergebnisse meiner Versuche über das Verhalten des Triphenylmethyls gegenüber Diazomethan (s. Seite 14), bei welchen gewissermafsen eine Addition naszierenden Methylens an dreiwertigen Kohlenstoff erfolgt, regte mich zu Versuchen darüber an, ob sich nicht etwa naszierendes Kohlenoxyd gegen Triphenylmethyl reaktionsfähig erweisen könnte. Experimente in dieser Richtung schienen mir deshalb auch wichtig, weil es von hohem valenzchemischen Interesse gewesen wäre, wenn sich fertiggebildetes Kohlenoxyd in seinem chemischen Reaktionsvermögen vom naszierenden Kohlenoxyd unterschieden hätte. Es ergab sich aber, dafs das Triphenylmethyl mit

1) B. 33, 3154 (1900).

dem genannten Gase auch in dessen statu nascendi nicht in Reaktion tritt.

Meine diesbezüglichen Versuche stellte ich in der Weise an, dafs ich eine benzolische Lösung von Triphenylmethyl mit reinem Nickelcarbonyl (natürlich unter Ausschlufs von Luft) vermischte und auf 35° erwärmte. Dabei hatte ich das Gefäfs mit einem Quecksilberventil versehen, welches die Luft abhielt, aber das gebildete Kohlenoxyd aus dem Apparat entweichen liefs. Bei der angegebenen Temperatur zersetzt sich das Nickelcarbonyl langsam unter Bildung von metallischem Nickel und Kohlenoxyd. Nachdem die Zersetzung eine nahezu vollständige war, was daran zu erkennen war, dafs der Apparat kein Kohlenoxyd mehr entweichen liefs, wurde die Reaktionsflüssigkeit, welche ihr Aussehen nicht verändert hatte, einer Untersuchung unterworfen. Dabei ergab sich aber, dafs irgendwelche Einwirkung auf das Triphenylmethyl nicht stattgefunhatte.

Im Zusammenhange mit diesem Versuch prüfte ich ferner die Einwirkung von Triphenylmethylchlorid (in benzolischer Lösung) auf Nickelcarbonyl. Es zeigte sich, dafs sich das Nickelcarbonyl gegen diese Verbindung wie metallisches Nickel verhält, indem sich unter Abscheidung von Nickelchlorür eine Lösung von Triphenylmethyl bildet, während gleichzeitig Kohlenoxyd entweicht. Die Reaktion nahm allerdings bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Tage in Anspruch; ihr Verlauf liefs sich an der stattfindenden langsamen Kohlenoxydentwicklung verfolgen. Ein Einwirkungsprodukt des Kohlenoxyds auf Triphenylmethyl entstand auch in diesem Falle nicht.

3. Verhalten des Triphenylmethyls gegen Diazomethan, gegen Diazoessigester.

Das chemische Verhalten des Triphenylmethyls führt in Bezug auf die Valenzverhältnisse bei dieser Verbindung zu der zuerst von Werner ausgesprochenen Anschauung, dafs in der genannten Verbindung die drei mit dem Zentral-Kohlenstoffatom verbundenen Phenylreste eine ungewöhnlich grofse Affinitätsmenge beanspruchen und dafs deshalb die vierte Valenz des Kohlenstoffs sich nur noch gewissermafsen als ein Bruchteil einer normalen Valenz, als „Restvalenz“ betätigen kann. In seiner Theorie der „Partial-valenzen“

hat nun Thiele die Natur der sogenannten „Äthylen-Doppelbindungen“ unter der hypothetischen Annahme erklärt, daſs zwischen den „doppeltgebundenen“ Kohlenstoffatomen eine gewissermaſsen normale einfache Bindung vorhanden ist, dabei aber dem Kohlenstoffatom residuale Valenzen („Partialvalenzen“) als überschüssige Affinitätsmenge noch zur Verfügung stehen. Von diesem Standpunkte der Thieleschen Theorie ausgehend, bot es Interesse, zu untersuchen, ob die von Thiele angenommenen Residualaffinitäten mit der Restvalenz des dreiwertigen Kohlenstoffs nicht in gewisser Analogie sich befinden. Solche Analogie besteht tatsächlich.

Die am meisten charakteristischen Reaktionen von Äthylenbindungen sind bekanntlich: erstens die Addition von Halogen, und zweitens die Reduktion von Permanganat (vor allem in alkalischer Lösung). Beide Reaktionen zeigt das Triphenylmethyl in seinen Lösungen auch. Die Additionsfähigkeit von Triphenylmethyl gegenüber Halogen war eine der ersten Beobachtungen, welche Gomberg[2]) am Triphenylmethyl gemacht hat. Die Reaktionsfähigkeit des Triphenylmethyls gegen Permanganat habe ich selbst experimentell erwiesen, worüber in einem späteren Abschnitt berichtet wird (s. Seite 19).

Ein besonders eigentümliches und, wie mir scheint, allgemeines Verhalten der Äthylen-Doppelbindungen ist die gegenüber Diazomethan. Bekanntlich reagiert Diazomethan mit Äthylenen unter Bildung von Trimethylen-Derivaten nach folgendem Schema:

Die ganz analoge Reaktion zeigt, wie ich fand, das Diazomethan auch gegenüber Triphenylmethyl, indem sich nach folgendem Reaktionsbilde:

Hexaphenylpropan und freier Stickstoff bildet.

---

2) B. 33, 3158 (1900). — B. 35, 1824 (1902).

Meine diesbezüglichen Versuche führte ich in folgender Weise aus: Ich brachte unter Ausschluſs von Luft eine benzolische Lösung von Triphenylmethyl in einen gutverschlieſsbaren Glaskolben mit seitlichem, nach unten gerichteten Gasableitungsrohr, welches in Quecksilber tauchte. Zu dieser Lösung fügte ich die ätherisch-alkoholische Lösung von Diazomethan, welche ich nach der Vorschrift von Pechmann[3]) aus 5 ccm Nitrosomethylurethan erhalten hatte. Bald nach dem Zusammenfügen der Flüssigkeiten begann eine lebhafte Gasentwicklung, die aber nach kurzer Zeit schwächer wurde. Nach einigen Stunden erneuerte ich den Zusatz von Diazomethan mit einer zweiten ebensolchen Portion Diazomethanlösung, lieſs dann über Nacht stehen und gab am anderen Tage noch eine dritte Portion hinzu. Nach längstens vierundzwanzig Stunden enthielt die Lösung kein freies Triphenylmethyl mehr, was mit Hilfe des Spektroskopes leicht festzustellen war. Dann wurde die Flüssigkeit abgedampft und der Rückstand mehrmals aus Eisessig, schlieſslich noch aus hochsiedendem Ligroin umkristallisiert.

Analyse:

0,1264 g gaben 0,4317 g CO_2 und 0,0773 g H_2O.

Für $C_{39}H_{32}$:

Ber.:	Gef.:
C 93,60%	C 93,15%
H 6,40%	H 6,84%

Molekulargewichtsbestimmung:

0,6189 g gaben in 16,30 g Benzol 0,390° Gefrierp.-Depression.

Ber.: 500 Gef.: 487

Hexaphenylpropan ist ein in kleinen, glänzenden Prismen schön kristallisierender Kohlenwasserstoff, der bei 216° schmilzt. Er ist leicht löslich in Benzol, weniger in Ligroin und in Eisessig, schwer löslich in Alkohol.

3) B. 28, 855 (1895).

Im Gegensatz zu dem Hexaphenyläthan (dem dimolekularen, „farblosen Triphenylmethyl") stellt das Hexaphenylpropan eine vollkommen beständige Verbindung dar, wie es auf Grund der von Werner aufgestellten valenzchemischen Spekulation nicht anders zu erwarten ist.

Im Anschluſs an diese Versuche habe ich auch eine Untersuchung über die Einwirkung von Diazoessigester auf Triphenylmethyl angestellt in der Erwartung, eventuell zu einem analogen Ergebnis zu kommen. Dabei zeigte sich jedoch, daſs irgendwelche Kondensationsprodukte von Diazoessigester mit Triphenylmethyl sich nicht bildeten. Zwar trat bei längerem Stehen der Mischung der beiden Verbindungen in Äther oder Benzol auch in diesem Falle eine Stickstoffentwicklung ein, welche allerdings aufserordentlich träg war. Nach zehntägigem Stehen des Reaktionsgemisches war jedoch die Flüssigkeit noch unverändert triphenylmethylhaltig, und die beobachtete Stickstoffentwicklung rührte von einer langsamen Selbstzersetzung des Diazoessigesters her.

4. Verhalten von Triphenylmethyl gegenüber Cyan.

Zwischen Cyan und den Halogenen bestehen bekanntlich weitgehende Ähnlichkeiten, die besonders in den Wasserstoffverbindungen und deren Derivaten zum Ausdruck kommen.

Diese Tatsache veranlafste mich zu einem Versuche über die Einwirkung von Cyangas auf Triphenylmethyl, der erwarten liefs, daſs analog der Einwirkung der Halogene auf das Triphenylmethyl ein Additionsprodukt des Cyans, nämlich Triphenylacetonitril, entstehen würde. Diese Erwartung hat sich aber nicht bestätigt, da sich zeigte, daſs das Cyangas beim Durchleiten durch eine benzolische Lösung von Triphenylmethyl ohne Einwirkung bleibt. Offenbar ist die Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung des Dicyans [4]) eine festere als die der Halogenatome in ihrem Molekül.

5. Verhalten des Triphenylmethyls gegen Phenylhydrazin, gegen Hydrazin, gegen Ammoniak.

Durch die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Triphenylbrommethan hat vor längerer Zeit Gomberg [5]) Triphenylmethanhydrazo-

4) als des Nitrils der Oxalsäure.

5) B. 30, 2045 (1897).

benzol dargestellt. Wie ich fand, läfst sich derselbe Körper auch aus Phenylhydrazin und freiem Triphenylmethyl gewinnen, indem diese beiden Substanzen nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Triphenylmethyl}}{2(C_6H_5)_3{\equiv}C} + \underset{\text{Phenylhydrazin}}{H_2N{-}NH(C_6H_5)} =$$

$$\underset{\text{Triphenylmethan}}{(C_6H_5)_3{\equiv}CH} + \underset{\text{Triphenylmethanhydrazobenzol}}{(C_6H_5)_3{\equiv}C{-}\overset{H}{N}{-}\overset{H}{N}{-}(C_6H_5)}$$

reagieren. Fügt man z. B. zu einer ätherischen oder benzolischen Triphenylmethyllösung etwas mehr als die nach der obigen Gleichung berechnete Menge Phenylhydrazin, so verliert die Lösung nach kurzem Stehen ihre Luftempfindlichkeit, und es scheidet sich beim Eindampfen ein Gemisch der obenangeführten Reaktionsprodukte aus, welches durch wiederholte fraktionierte Kristallisation aus Alkohol und Ligroin getrennt werden kann. Noch einfacher läfst sich die Trennung in der Weise ausführen, dafs man in die ätherische Lösung trockenes Chlorwasserstoffgas einleitet, wodurch das Triphenylmethan-hydrazobenzol[6]) als Chlorhydrat zur Ausscheidung kommt.

Nach Gomberg schmilzt das Triphenylmethan-hydrazobenzol wegen seiner Unbeständigkeit gegen Sauerstoff nur unscharf gegen 135°. Das von mir erhaltene Produkt erwies sich — offenbar auf Grund einer vollkommeneren Reinheit — in festem Zustande als ganz beständig und schmolz scharf bei 140°. Dafs es gleichwohl identisch ist mit dem von Gomberg erhaltenen Produkt, ergab sich aus einem Vergleich mit einem Körper, welchen ich aus Triphenylchlormethan und Phenylhydrazin darstellte, und welcher ebenfalls nur solange als er nicht ganz rein war, beim Liegen an der Luft verschmierte, dagegen in reinstem Zustande ebenfalls den Schmelzpunkt 140° besafs. Die Identität meiner Verbindung mit derjenigen von Gomberg erwies sich auch dadurch, dafs meine Verbindung durch Zusatz von Amylnitrit und etwas Salzsäure glatt in gelbes Triphenylmethylazobenzol vom Schmelzpunkt 111° übergeführt wurde.

---

6) Analyse des Triphenylmethan-hydrazobenzols:
0,1981 g Subst., Bar. 717,5 mm, Temp. 18,5°, 14,8 ccm N.
Gef. 8,19% N
Ber. 8,00% N.

Überraschenderweise zeigte Hydrazin selbst (in Form von Hydrazinhydrat) nicht die gleiche Reaktionsfähigkeit gegen das Triphenylmethyl wie sein phenyliertes Derivat. Als ich nämlich eine ätherische Lösung von Triphenylmethyl mit etwas überschüssigem Hydrazinhydrat zusammenbrachte, drei Tage in der Schüttelmaschine und dann noch $^3/_4$ Stunden auf dem Wasserbade erwärmte, erwies sich das Triphenylmethyl nach dieser Behandlung als unverändert.

In gleicher Weise erwies sich auch Ammoniak, welches bekanntlich mit den Halogenderivaten des Triphenylmethyls Amidotriphenylmethan gibt, gegenüber dem Triphenylmethyl als nicht reaktionsfähig. Meine diesbezüglichen Versuche stellte ich an, indem ich zur ätherischen Lösung von Triphenylmethyl konzentriertes alkoholisches Ammoniak fügte und die Flüssigkeit in einer Röhre unter einer Stickstoffatmosphäre einschmolz.

6. Verhalten des Triphenylmethyls gegen Oxydationsmittel.

(CrO_3, $KMnO_4$, PbO_2.)

Während über die Oxydation von Triphenylmethyl durch molekularen Sauerstoff Gomberg gleich zu Beginn seiner ausführlichen Arbeiten über das Triphenylmethyl eingehende Untersuchungen angestellt hat, liegen auffälligerweise bis jetzt noch gar keine Mitteilungen über das Verhalten von Triphenylmethyl gegenüber Oxydationsmitteln, welche den Sauerstoff atomar abgeben, vor.

Ich habe deshalb Versuche in dieser Richtung angestellt und als Oxydationsmittel Chromsäure, Permanganat und Bleisuperoxyd in Anwendung gebracht.

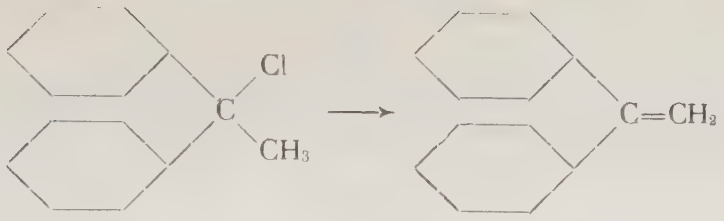
Einen glatten Reaktionsverlauf liefs nur die Oxydation mittels Permanganat erkennen, bei welcher als ausschliefsliches charakterisiertes Derivat des Triphenylmethyls die nahezu quantitative Ausbeute Triphenylcarbinol entstand. Bei der Einwirkung von Chromsäure auf Triphenylmethyl in acetonischer Lösung war der Reaktionsverlauf aus dem Grunde schwieriger zu verfolgen, weil als Reduktionsprodukt der Chromsäure ein schwer zu bearbeitender, amorpher Chromschlamm entstand, der einen Teil der organischen Substanz mit sich zu Boden riſs. Aber auch bei diesen Versuchen konnte ich ein anderes kristallisiertes Produkt als Triphenylcarbinol nicht isolieren. Ein Oxydationsversuch mit Bleidioxyd liefs überhaupt keine Reaktion dieser Substanz auf Triphenylmethyl (in benzolischer Lösung) erkennen.

II.

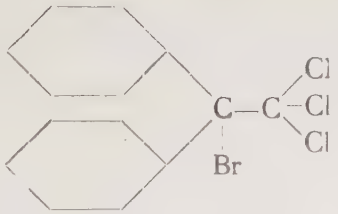
Versuche zur Darstellung eines Diaryl-Monoalkylmethyls.

Die bis jetzt bekannten Kohlenwasserstoffe, die dreiwertigen Kohlenstoff enthalten, sind alle dadurch charakterisiert, dafs an das dreiwertige Zentralkohlenstoffatom drei Aryl-Gruppen geknüpft sind. Da von vorneherein nicht ohne weiteres anzunehmen ist, dafs das Vorhandensein dieser drei Aryl-Gruppen eine unerläfsliche Bedingung für die Existenzfähigkeit dreiwertigen Kohlenstoffs ist, so sollte der Versuch gemacht werden, eine Verbindung herzustellen und zu untersuchen, welche neben zwei Aryl-Gruppen noch eine Aryl-Gruppe am Zentralkohlenstoffatom gebunden enthält. Also z. B. eine Verbindung folgender Art:

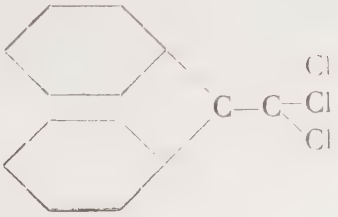
Für die Möglichkeit der Darstellung solcher Verbindungen, bei welchen die in der Formel angedeutete Alkyl-Gruppe ein einfacher Methyl- oder Äthylrest ist, besteht wenig Aussicht. Der einzig denkbare Weg hierzu, nämlich dem entsprechenden Diaryl-monoalkyl-halogenmethan das Halogen in der bekannten Weise durch Metall zu entziehen, kann hier nicht eingeschlagen werden, da derartige Halogenmethane von selbst ohne weiteres Halogenwasserstoff abspalten unter Bildung von asymmetrischen Diaryl-äthylenen:



Die Alkyl-Gruppe mufste deshalb derartig gewählt werden, dafs diese Halogenwasserstoffabspaltung nicht eintreten konnte. Dieser Bedingung entsprach das Diphenylmonobrom-trichlor-äthan folgender Konstitution:

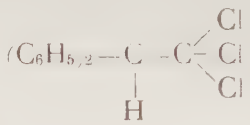


Es war zu hoffen, dafs bei dieser Verbindung das Bromatom sich wesentlich leichter beweglich erweisen würde als das Chlor in der Seitenkette, so dafs es gelingen könnte, das Brom zu entfernen, ohne dafs gleichzeitig Chlor mit austreten würde. Es hätte dann die Verbindung:



entstehen müssen. Leider ergab sich aber, dafs durch Eingriffe, welche das Bromatom aus dem angeführten Körper entfernen, auch gleichzeitig Chlor herausgenommen wird.

Die Darstellung des erwähnten Diphenylmonobrom-trichloräthans geschah durch Bromieren des nach der Vorschrift von Baeyers[7]) gewonnenen Diphenyl-trichloräthans:



Das Diphenyl-trichloräthan wurde dabei mit dem fünfzehnfachen Gewicht flüssigen Broms übergossen, und nachdem es sich darin gelöst, in einen Exsikkator über Natronkalk und Ätzkali gestellt. Nach dem Verdunsten des Broms hinterblieb eine weifse, schmierige Masse, die nur wenig Kristallisationsfähigkeit zeigte. Sie wurde in absolutem Alkohol gelöst und die Lösung einige Tage in den Eisschrank gestellt. Die Verbindung schied sich dann in Form einer weifsen Kruste von Kristallen aus, die bei 87,5° schmolzen.

Analyse:

0,2829 g Subst.: 0,4780 g Hallogen Silber gef.
0,4800 g „ „ ber.

---

7) B. 5, 1098.

III.

Über die vermeintliche Existenz eines isomeren Tribiphenylmethyls.

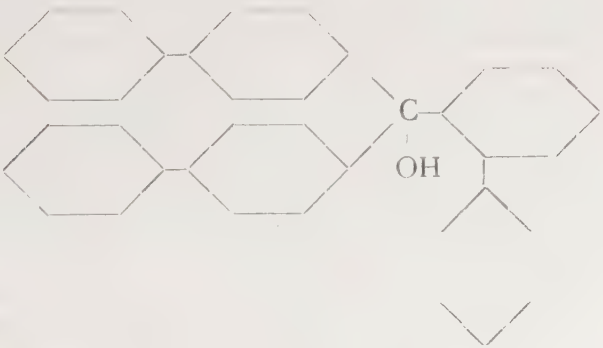
Die nach Gombergs Entdeckung des Triphenylmethyls vielfach diskutierte Frage nach der Existenz dreiwertigen Kohlenstoffs schien durch die von Schlenk und Weickel ausgeführten Untersuchungen über das Tri-bi-phenylmethyl ihre endgültige Lösung gefunden zu haben. Um so mehr überraschte es, als vor kurzem J. Schmidlin[8]) die Mitteilung machte, dafs das Schlenksche Tribiphenylmethyl ein Gemisch zweier isomerer Kohlenwasserstoffe sei, von denen der eine in Lösung rot-violette, der andere tiefblaue Färbung besitzen sollte. Nach Schmidlins Anschauung lagen in den von ihm isolierten und beschriebenen Verbindungen zwei Körper vor, die zueinander im Verhältnis einer bisher ganz analogielosen Valenzisomerie stehen sollten. Schmidlin war zu seiner merkwürdigen Entdeckung gekommen, als er versuchte, die Darstellung von Tribiphenyl-carbinol gegenüber der von Schlenk und Weickel beschriebenen Methode zu vereinfachen, indem er Brombiphenyl an Stelle des von Schlenk und Weickel vorgeschlagenen, schwerer zugänglichen Jodbiphenyl nach der Grignardschen Methode auf Dibiphenylketon einwirken liefs.

8) B. 45, 3172 (1913).

Er beobachtete bei diesen Versuchen neben der Bildung des von Schlenk und Weickel als Tribiphenylcarbinol erwiesenen Körpers vom Schmelzpunkt 207°—208° stets die Bildung eines Carbinols vom Schmelzpunkt 194° 195°, das nach Analyse und Molekulargewicht nach Schmidlins Befund ein Isomeres des vorher bekannten Tribiphenylcarbinols sein mufste. Aus diesem zweiten Carbinol, das Schmidlin als β-Tribiphenylcarbinol bezeichnet, stellte dann der genannte Autor ein β-Tribiphenylmethyl-chlorid und aus letzterem den bereits genannten „blauen" Kohlenwasserstoff, den er als β-Tribiphenylmethyl auffafste, dar. Da Schmidlin nach der Darstellungsweise seiner Verbindungen und nach der Natur seiner Ausgangsmaterialien das Vorliegen einer gewöhnlichen Stellungsisomerie für ausgeschlossen hielt, suchte er eine Erklärung für seine Beobachtungen in der Annahme einer bis jetzt allerdings einzig dastehenden Valenzisomerie, wobei er sich auf die Untersuchungen von Baeyers berief, der bei dem Triphenylchlormethan die Existenz von zwei verschiedenen Bindungsmöglichkeiten des Chlors an das Methan-Kohlenstoffatom experimentell erwiesen hatte. Wenn nun auch von vorneherein der Schmidlinsche Fall mit der Beobachtung von Baeyers in direkten Zusammenhang nicht zu bringen war, und es im hohen Mafse unwahrscheinlich war, dafs zwei Verbindungen von der Zusammensetzung des Tribiphenylcarbinols, die beide farblos waren, nur durch Valenzunterschiede differierten, so war die Mitteilung Schmidlins andererseits doch durch reiches experimentelles Material gestützt, so dafs sie nicht ohne weiteres als irrtümlich angesehen und übergangen werden durfte. Es wurde mir deshalb die Aufgabe zuteil, die Schmidlinschen Angaben auf das exakteste nachzuprüfen und wenn möglich eine Erklärung für die auseinandergesetzten Verhältnisse zu bringen.

Als ich zunächst nach Schmidlins Vorschriften aus der Magnesiumverbindung von dem (nach Schultz durch Bromierung von Biphenyl dargestellten) Brombiphenyl und Dibiphenylketon nach der Grignardschen Reaktion Tribiphenylcarbinol darstellte, erhielt ich ein Produkt, das mit dem nach Schlenk gewonnenen sehr grofse Ähnlichkeit besafs, aber einen um wenige Grade niedereren Schmelzpunkt zeigte. Die mit konzentrierter Schwefelsäure versetzte Lösung der Substanz in Eisessig besafs die ungemein intensiv leuchtende violett-rote Färbung des Schlenkschen Tribiphenylcarbinol-sulfats; ein direkter Vergleich liefs allerdings die Färbung meiner Substanz als um einige Nuancen blaustichiger erscheinen.

Durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die benzolische Lösung und Wegkochen des überschüssigen Chlorwasserstoffs stellte ich mir nun aus meinem Carbinol nach der Vorschrift von Schmidlin eine Lösung des Carbinolchlorids dar und behandelte dieselbe in der für die Darstellung von Triarylmethylen üblichen Weise unter einer Kohlensäureatmosphäre mit Kupferbronze. Fast augenblicklich trat in der Wärme die ungemein tiefe, reinblaue Färbung des von Schmidlin beobachteten und beschriebenen „blauen" Kohlenwasserstoffs, des sogenannten „β-Tribiphenylmethyls" auf. Nachdem sich so Schmidlins Angabe bestätigt hatte, war es das Nächste, die bei der Carbinoldarstellung verwendeten Materialien, besonders das Brombiphenyl, auf seine Reinheit zu prüfen. Letztere Verbindung hatte ich, den Angaben Schmidlins folgend, durch Bromierung von Biphenyl nach Schultz und einfache Destillation gewonnen und gereinigt. Von der Vermutung ausgehend, dafs dem so erhaltenen para-Brombiphenyl etwas ortho-Brombiphenyl beigemischt sein könnte, hatte Schmidlin sein Produkt in dieser Richtung untersucht und war auf Grund der Tatsache, dafs die Oxydation des Materials nur zu para-Brombenzoesäure, nicht aber gleichzeitig auch zu ortho-Brombenzoesäure führte, zur Überzeugung gekommen, dafs diese Verunreinigung nicht vorhanden ist, die Substanz also nur aus para-Brombiphenyl und zum Teil aus nichtbromiertem Biphenyl besteht. Eine Nachprüfung dieses Teils der Arbeit von Schmidlin erübrigte sich, da durch eine vor mehreren Jahren ausgeführten Arbeit von Anna Herzenstein[9]) das Carbinol, zu welchem eine Verunreinigung durch ortho-Brombiphenyl geführt hätte, bereits dargestellt worden ist. Dieses Carbinol, das Ortho-biphenyl-di-para-biphenylcarbinol:



9) Diss. Zürich. 1911.

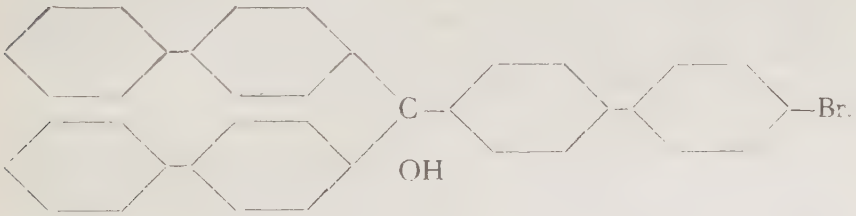
kann nämlich auf Grund der in jener Arbeit festgestellten Eigenschaften unmöglich identisch sein mit Schmidlins β-Tribiphenylcarbinol. Aufserdem ist im Gegensatz zum para-Brombiphenyl das bereits bekannte ortho-Brombiphenyl eine Flüssigkeit, hätte sich also durch einfache Umkristallisation der Substanz sehr leicht entfernen lassen.

Ich suchte deshalb in meinem Brombiphenyl nach anderen Verunreinigungen und fand bald, dafs bei der Destillation der Verbindung stets eine gewisse Menge des durch einfache Bromierung des Biphenyls immer gleichzeitig entstehenden p-p′-Dibrombiphenyls vorhanden ist. Da es sehr wohl möglich schien, dafs die Gegenwart von Dibrombiphenyl bei der Darstellung des Tribiphenylcarbinols zu Verunreinigungen des Endproduktes durch andere Substanzen führen konnte, unterzog ich mein Brombiphenyl durch wiederholte fraktionierte Destillation und darauffolgendes fünfmaliges Umkristallisieren einer intensiven Reinigung. Ich kam so zu einem Produkt, welches genau den von Schultz für das Brombiphenyl angegebenen Schmelzpunkt zeigte und wohl als reiner Körper angesprochen werden konnte. Die Wiederholung der Darstellung des Tribiphenylcarbinols und Tribiphenylmethyls unter Anwendung dieses reinsten Bromids führte zu meiner Überraschung aber wiederum zu einem Gemisch von einem reinblauen, bei der Darstellung sich zunächst bildenden, und einem violetten Kohlenwasserstoff von den bekannten Eigenschaften der Triarylmethyle. Allerdings schien mir bei diesem Versuche die Menge des violetten Kohlenwasserstoffs gegenüber der des blauen doch ganz wesentlich gesteigert. Um endgültig festzustellen ob nicht doch eine analytisch allerdings nicht mehr erkennbare geringe Menge von p-p′-Dibrombiphenyl die Bildung des von Schlenk und seinen Mitarbeitern auf Grund der von ihnen eingeschlagenen Darstellungsweise nie vorher beobachteten blauen Kohlenwasserstoffs veranlafst haben konnte, verschaffte ich mir nach der von Bamberger[10]) angegebenen, zur Darstellung im allgemeinen wohl kaum geeigneten Bildungsweise von para-Brombiphenyl (aus para-Brombenzol-diazoanhydrid und Benzol) ein Produkt, welches von p-p′-Dibrombiphenyl unbedingt frei sein mufste. Mit dieser Substanz und reinem Dibiphenylketon führte ich nun neuerdings die Grig-

10) B. 29, 469 (1896).

nardsche Reaktion aus und kam zu dem Ergebnis, daſs nun die Bildung des von Schmidlin beschriebenen blauen „β-Tribiphenylmethyls“ vollständig ausblieb. Damit war der erste Teil meiner Aufgabe gelöst. Es stand fest, daſs die von Schmidlin gemachten Beobachtungen ihre Veranlassung hatten in der Anwendung unreinen Brombiphenyls. Erhärtet wurde diese Erkenntnis noch dadurch, daſs, als ich zu meinem absolutreinen para-Brombiphenyl (nach Bamberger) etwas reines p-p'-Dibrombiphenyl fügte, wie ich erwartet hatte, wieder genau die von Schmidlin beschriebene Erscheinung auftrat.

Als zweite Aufgabe war nun die Lösung der Frage zu erledigen, welcher Natur die Verbindungen der von Schmidlin als „β-Reihe“ bezeichneten, angeblich dem Tribiphenylcarbinol und seinen Derivaten isomeren Substanzen, sein mögen. Es schienen mir da nur zwei Möglichkeiten gegeben; nämlich entweder führte die Grignardsche Reaktion unter Anwendung des unreinen, Dibromid enthaltenden Brombiphenyls zu einem bromierten Tribiphenylcarbinol



oder aber es reagierten mit dem Dibrombiphenyl zwei Moleküle Dibiphenylketon unter Bildung der folgenden Verbindung:

die als p-p'-Biphenylen-bis-dibiphenylcarbinol zu bezeichnen wäre. Was die erste Möglichkeit betrifft, so sprechen dagegen allerdings sehr stark die von Schmidlin veröffentlichten analytischen Daten, nach welchen die Verbindung kein Brom enthalten konnte. Ferner erschien es sehr unwahrscheinlich, daſs eine einfache Kernbromierung des Tribiphenylmethyls eine so enorme Farbverstärkung und Farbverschiebung hervorrufen konnte wie sie tatsächlich vorlag. Andererseits lieſsen sich Schmidlins analytischen Angaben aber auch

mit der zweiten oben gemachten Annahme nicht in Einklang bringen. Meine bei den im Vorausgehenden genannten Versuchen gemachten Erfahrungen hatten mir aber gezeigt, dafs der blaue Kohlenwasserstoff auch, wenn er nur in minimaler Menge vorhanden sein konnte, auf Grund seiner unerhörten Farbintensität, Reinheit des Materials vortäuschen konnte, wo tatsächlich eine solche nicht gegeben war. Die Entscheidung über die Frage brachte unerwartet eine Beobachtung, die ich gelegentlich der gleichzeitig ausgeführten Versuche über eine neue Darstellungsweise des Tribiphenylcarbinols machte. Ich hatte nämlich gefunden, dafs sich Tribiphenylcarbinol nach der Friedl und Crafts'schen Reaktion in einfacher Weise aus dem Dibiphenylketondichlorid und Biphenyl erhalten läfst, und dafs das so dargestellte Carbinol, wenn es nicht einer besonderen, weiter unten beschriebenen Reinigungsmethode unterworfen wird, nach der Überführung in den ungesättigten Kohlenwasserstoff dasselbe Gemisch von blauem und violettem „Methyl" liefert wie das unreine Carbinol von Schmidlin. Es konnte natürlich von dem Vorhandensein eines bromierten Produkts hier nicht die Rede sein, während die Bildung des p-p'-Biphenylen-bis-dibiphenylcarbinols ohne weiteres als recht wohl möglich erscheinen mufs:[11])

Schmidlins vermeintliches β-Tribiphenylmethyl ist demnach sicher nichts als p-p'-Biphenylen-bis-dibiphenylcarbinol und Schmidlins merkwürdiges Isomerieproblem hat somit eine einfache Lösung gefunden.

11) Anm.: Bei der analogen Einwirkung von Benzol auf Benzophenonchlorid nach Friedl und Crafts ist zwar die Bildung einer entsprechenden Verbindung, des para-Phenylen-bis-diphenylcarbinols nie beobachtet worden. Untersuchungen von Keller (Diss. München, 1911) in der Biphenylreihe haben aber gezeigt, dafs die p-p-Stellung im Biphenyl zur p-Stellung im Benzol nur wenig Analogie besitzt, und sich die beiden in ersterer Stellung befindlichen Kohlenstoffatome in den meisten Fällen unabhängig voneinander betätigen.

IV.

Anhang.

1. Eine neue Methode zur Darstellung von Tribiphenylcarbinol.

Die Darstellung von Tribiphenylcarbinol aus Dibiphenylketon und para-Jodbiphenyl ist wegen der schlechten Reaktionsfähigkeit des genannten Jodids gegenüber Magnesium (auch wenn solches nach der Methode von Baeyers aktiviert ist) ziemlich schwierig und in bezug auf die Ausbeute in der Regel wenig befriedigend.

Ich versuchte deshalb die bei der Darstellung des Triphenylcarbinols sich vorzüglich bewährende Reaktion von Friedl und Crafts auch auf die Darstellung des Tribiphenylcarbinols zu übertragen. Nun haben allerdings schon früher Schlenk und Weickel gefunden, dafs die Darstellung des Tribiphenylchlormethans aus Tetrachlorkohlenstoff und Biphenyl mit Aluminiumtrichlorid als Katalysator eine durchaus unsichere, keineswegs empfehlenswerte ist.

Bessere Aussichten schien mir der Versuch zu bieten, nicht vom Tetrachlorkohlenstoff selbst auszugehen, sondern von einem bereits zweifach durch Biphenylgruppen substituierten Derivat desselben, dem Dibiphenyldichlormethan (Dibiphenylketondichlorid), und ich konnte tatsächlich Arbeitsbedingungen ermitteln, welche sicher und mit guter Ausbeute auf diesem Wege zum Tribiphenylcarbinol führen.

100 g Biphenyl werden in einem Rundkolben, der durch einen mit Chlorcalciumrohr versehenen Stopfen geschlossen ist, im Wasserbad geschmolzen und mit 6 g frischgepulvertem, wasserfreiem Aluminiumtrichlorid versetzt. Man trägt nun 25 g Dibiphenylketondichlorid in zwei oder drei Portionen in die Schmelze ein und mengt den Inhalt durch kräftiges Umschütteln, wobei man den Kolben immer nur kurze

Zeit aus dem siedenden Wasserbade herausnimmt. Man erhitzt schliefslich noch ungefähr fünf Minuten unter wiederholtem Umschütteln im Wasserbad, bis die zunächst auftretende, tiefblaue Färbung des Anlagerungsproduktes von Aluminiumchlorid an das Ketondichlorid vollständig der intensivvioletten Färbung gewichen ist, welche vom Anlagerungsprodukt des Aluminiumchlorids an das gebildete Tribiphenylmethylchlorid herrührt. Dann versetzt man den Inhalt des Kolbens mit heifsem Wasser und schüttelt, bis die genannte Violettfärbung vollständig verschwunden ist, d. h. bis das Aluminiumdoppelsalz des Tribiphenylmethylchlorids zersetzt ist. Das Reaktionsprodukt stellt dann eine hell gelblich-braune, auf dem Wasserbade leicht schmelzende Masse dar. Man gieſst, solange die Substanz noch geschmolzen ist, den Inhalt des Kolbens in eine Porzellanschale, läfst erkalten und gieſst das Wasser von der erstarrten Masse ab. Durch mehrmaliges Umschmelzen läfst sich die von dem Produkte eingeschlossene Wassermenge zum gröfsten Teil mechanisch entfernen. Die so erhaltene Rohsubstanz ist im wesentlichen ein Gemisch von Tribiphenylcarbinol und Tribiphenylmethylchlorid mit dem überschüssigen Biphenyl. Man entzieht ihr das letztere, indem man sie in der Reibschale möglichst verreibt und dann in einem Kolben mit ca. 750 ccm Gasolin von Zimmertemperatur längere Zeit kräftig durchschüttelt. Der ungelöst bleibende, pulvrig-kristallinische Rückstand wird abfiltriert und zur Entfernung von etwas ihm beigemengtem Dibiphenylketon mit ca. 200 ccm Aceton kalt aufgenommen und nach dem Filtrieren durch Eingieſsen in Wasser wieder zur Abscheidung gebracht. Die so erhaltene Substanz wird in siedendem Eisessig am Rückflufskühler gelöst, die Flüssigkeit mit 10 g Natriumacetat versetzt und einige Minuten gekocht. Durch Eingieſsen in Wasser scheidet sich das Tribiphenylcarbinol in ziemlich reinem Zustande aus. Es enthält neben geringen Mengen anderer Verunreinigungen vor allem etwas p-p'-Biphenylen-bis-dibiphenylcarbinol. Um es in ganz reinem Zustande zu gewinnen, wird es aus hochsiedendem Ligroin (100—150°) und dann noch aus wenig siedendem Xylol umkristallisiert.

Schmelzpunkt des reinen Präparats 207—208°.

Für die Darstellung des zur obigen Operation nötigen Dibiphenyldichlorids haben Schlenk und Racky[12]) eine Vorschrift gegeben.

12) A. 394, 215 (1912).

Als Ergänzung hierzu sei bemerkt, dafs es zweckmäfsig ist, das in einem Kolben befindliche Gemisch von Dibiphenylketon und Phosphorpentachlorid in ein schon vorher auf 150—160° angeheiztes Ölbad zu bringen, nicht aber in ein kaltes, das erst langsam auf die angegebene Temperatur gebracht wird. In letzterem Falle läuft man nämlich, wie ich fand, besonders bei Anwendung von gröfseren Portionen, Gefahr, dafs die ganze Substanz zu einer violetten, zähen Schmiere wird, aus der sich das Dichlorid des Ketons nur mühsam und in schlechter Ausbeute isolieren läfst, während anderen Falles seine Gewinnung keinerlei Schwierigkeit begegnet.

2. Über das α-Naphthyl-di-biphenyl-methyl.

Gelegentlich seiner Untersuchungen über Triarylmethyle, in welchen Naphthylgruppen an das dreiwertige Kohlenstoffatom gebunden sind, hat Schmidlin[13]) die Beobachtung gemacht, dafs es aus nicht bekannten Gründen unmöglich ist, ein Triarylcarbinol zu erhalten, welches sich nur aus Naphtalin und Biphenyl aufbaut. Er glaubt nämlich gefunden zu haben, dafs das Dibiphenylketon wie auch der Dibiphenylcarbonsäureester weder mit Naphthyl-Magnesiumbromid, noch mit Naphthyl-Magnesiumjodid reagiert.

Eine Erklärung für diese Tatsache könnte wohl nur die Annahme einer sterischen Hinderung geben. Das Vorliegen einer solchen sterischen Hinderung wäre insofern von Interesse, als man zunächst nach der Entdeckung des Triphenylmethyls die Existenzfähigkeit dreiwertigen Kohlenstoffs aus den sterischen Verhältnissen zu erklären versuchte. Immerhin mufste der Befund von Schmidlin insofern einigermafsen befremden, als sich bei der Darstellung des Naphthyl-biphenyl-phenyl-carbinols keinerlei Schwierigkeiten sterischer Art einstellen, und die räumliche Lagerung bei letztgenanntem Carbinol doch wohl eine sehr ähnliche sein mufs wie bei dem angeblich nicht darstellbaren Naphthyl-dibiphenylcarbinol. Ich habe deshalb eine Untersuchung darüber angestellt, ob die Angaben Schmidlins tatsächlich zu Recht bestehen, und dabei gefunden, dafs es sogar sehr leicht gelingt, auf dem angeblich ungangbaren Wege, nämlich durch Einwirkung von Naphthyl-Magnesiumbromid auf Dibiphenylketon das Naphthyl-dibiphenylcarbinol zu erhalten.

---

13) B. 45, 3183 (1912).

Man bringt eine Mischung von 32 g α-Brom-naphtalin und 100 ccm trocknem Äther mit 4 g Magnesiumspänen unter Zusatz eines Körnchens Jod in Reaktion und erwärmt nach Ablauf einer halben Stunde noch etwa eine Stunde lang am Rückflufskühler auf dem Wasserbade. Dann setzt man noch 200 ccm trocknen Äther und ebensoviel trocknes Benzol hinzu und trägt in einer Portion 30 g Di-biphenylketon ein. Unter lebhafter Reaktion geht das Keton fast augenblicklich in Lösung, wobei sich die Flüssigkeit grün färbt. Nachdem man noch zwei Stunden lang am Rückflufskühler gekocht hat, läfst man erkalten, zersetzt mit Eiswasser und verdünnter Schwefelsäure, hebt die benzolisch-ätherische Schicht ab, filtriert und trocknet sie. Man engt dann die Flüssigkeit auf etwa die Hälfte ihres Volumens ein und bringt durch Zusatz von Gasolin das Carbinol zur Abscheidung. Ausbeute an Rohprodukt: 35 g. Die so erhaltene Substanz ist bereits ziemlich rein und schmilzt oberhalb 220°. Durch Umkristallisieren aus wenig siedendem Xylol wird das Carbinol in Form kleiner, kurzer Prismen vom Schmelzpunkt 228° (nicht ganz scharf) rein erhalten. Es ist wenig löslich in Aceton und hochsiedendem Ligroin, etwas leichter in siedendem Eisessig, reichlich in siedendem Xylol.

0,1202 g Subst.: 0,4001 g CO_2, 0,0623 g H_2O.

Für $C_{35}H_{26}$:

Ber.:	C 90,90	H 5,63
Gef.:	C 90,79	H 5,76

Auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure färbt sich die Lösung des Carbinols in Eisessig prächtig blauviolett.

α-Naphthyl-di-biphenyl-methyl-chlorid.

Die Umwandlung des Carbinols in das Chlorid geschieht durch halbstündiges Kochen des Carbinols am Rückflufskühler mit einem

Gemisch aus Acetylchlorid und Benzol. Nach dem Abdestillieren der Flüssigkeit wird der Rückstand aus siedendem Xylol (wenn nötig unter Zusatz von etwas Tierkohle) umkristallisiert. Schmelzpunkt 214—216°.

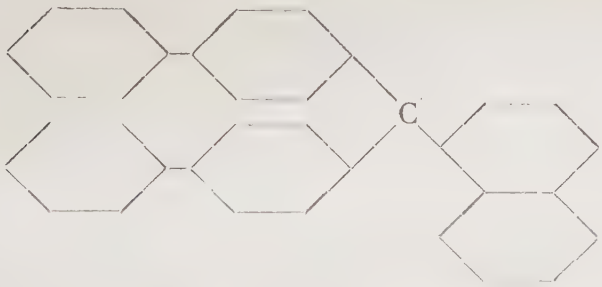
0,5495 g Subst. entsprachen bei der Titration 0,0389 g Cl.

Für $C_{35}H_{23}Cl$:

Ber.: Cl 7,38 Gef.: Cl 7,08

Von geschmolzenem Phenol wird die Verbindung mit äufserst intensiver, tiefblauer Färbung aufgenommen.

Naphthyl-di-biphenyl-methyl.



Man kocht eine Lösung von 3 g α-Naphthyl-di-biphenyl-chlormethan in 100 ccm trocknem Benzol mit 10 g Kupferbronze in der üblichen Apparatur unter Kohlendioxyd eine halbe Stunde lang am Rückflufskühler, filtriert dann die entstandene, intensiv dunkelbraunrote Lösung des Methyls vom Kupfer ab und engt sie auf ein Volumen von 10—15 ccm ein. Dann läfst man erkalten und fällt durch vorsichtigen Zusatz von Gasolin die Substanz aus. Man erhält die Verbindung so als ein ziemlich helles, graugrünes Kristallpulver, das nach dem Trocknen sich in Benzol mit braunroter Farbe (aber nur spärlich und langsam) wieder löst. Wegen der geringen Löslichkeit mufste ich auf eine Molekulargewichtsbestimmung verzichten. Es läfst sich aber doch mit Sicherheit sagen, dafs das Methyl vollkommen monomolekular in Lösung vorhanden sein wird, nachdem ich früher schon gefunden, dafs das Phenyl-α-naphthyl-biphenyl-methyl sich in seinen verdünnten Lösungen in praktisch vollkommen monomolekularem Zustande befindet. Mit diesem Schlufs befindet sich die Tatsache in Übereinstimmung, dafs sich die Lösung des Naphthyl-di-biphenyl-

methyls beim Schütteln an der Luft unter Bildung seines Superoxydes entfärbt, ohne dafs darauf die ursprüngliche Färbung wieder auftritt.

Das α-Naphthyl-biphenyl-methyl entspricht in seinen allgemeinen Eigenschaften vollkommen denen der bisher untersuchten freien Triarylmethyle.

Lebenslauf.

Ich, Carl Bornhardt, wurde am 4. November 1886 als Sohn des Fabrikanten Eduard Bornhardt in London geboren. Im Jahre 1901 kam ich nach Deutschland und besuchte bis Ostern 1907 das Wilhelm-Gymnasium in Braunschweig, woselbst ich auch zwei Semester auf der Techn. Hochschule Chemie studierte. Das weitere Studium seit 1908 setzte ich in München fort.